



Résultats et enseignements tirés du deuxième tour de l'évaluation interlaboratoire biennale globale des laboratoires analysant les POPs

Heideloire Fiedler

Université d'Örebro, École des Sciences et de la Technologie,

Centre de recherche MTM



SE-701 82 Örebro, Suède

E-mail: heideloire.fiedler@oru.se

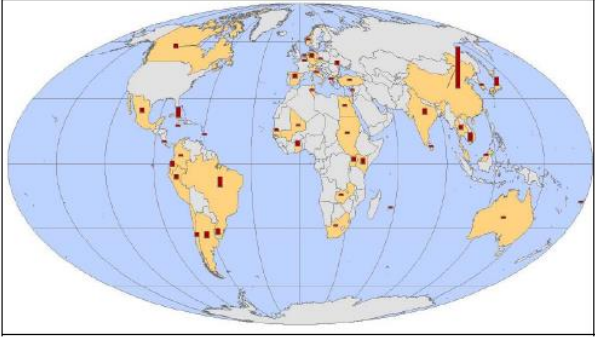
La Convention de Stockholm sur les POPs

- Article 16: établissement d'un Plan mondial de surveillance (GMP), développement de lignes directrices
- COP: décisions SC-3/16, SC-4/31, SC-5/18 et SC-6/23;
- Pour la Convention de Stockholm: le but est d'«attester d'un déclin de 50% dans les niveaux de concentration des POPs sur une durée de 10 ans».
 - Les laboratoires de POPs doivent être capables – en tout temps – d'analyser des échantillons de POPs avec une marge de $\pm 25\%$;
 - Génération de données harmonisée et évaluation
- Les lignes directrices pour la surveillance et la liste des POPs doivent être harmonisés, étant donné que de nouveaux POPs – et de nouvelles matrices – ont été ajoutés.

2 tours d'évaluations interlaboratoires


**Bi-ennial Global Interlaboratory
Assessment on Persistent Organic
Pollutants – First Round 2010/2011**



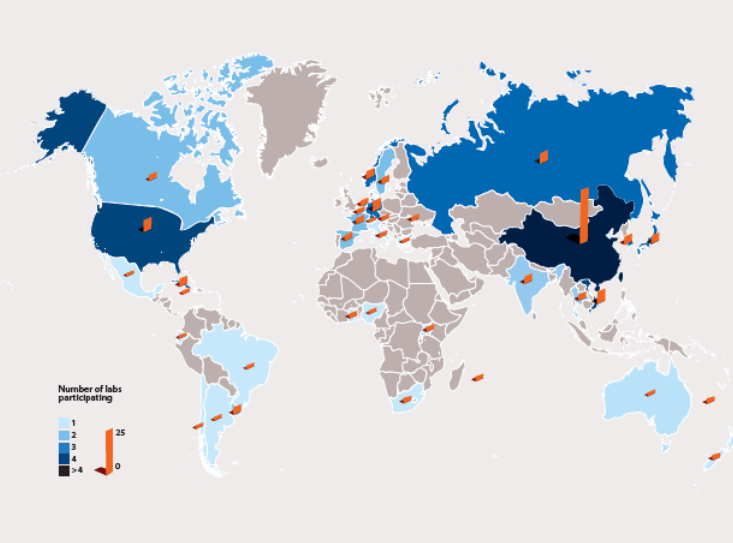
Coordinated by:
Chemicals Branch
United Nations Environment Programme/DTIE

March 2012

IOMC
INTER-ORGANIZATION PROGRAMME FOR THE SOUND MANAGEMENT OF CHEMICALS
A cooperative agreement among FAO, ILO, UNFIC, UNEP, UNIDO, UNITAR, WHO, World Bank and OECD

 **Bi-ennial Global
Interlaboratory Assessment on
Persistent Organic Pollutants**

Second Round 2012/2013



Number of labs participating

1 2 3 4 >4

25 0

June 2014

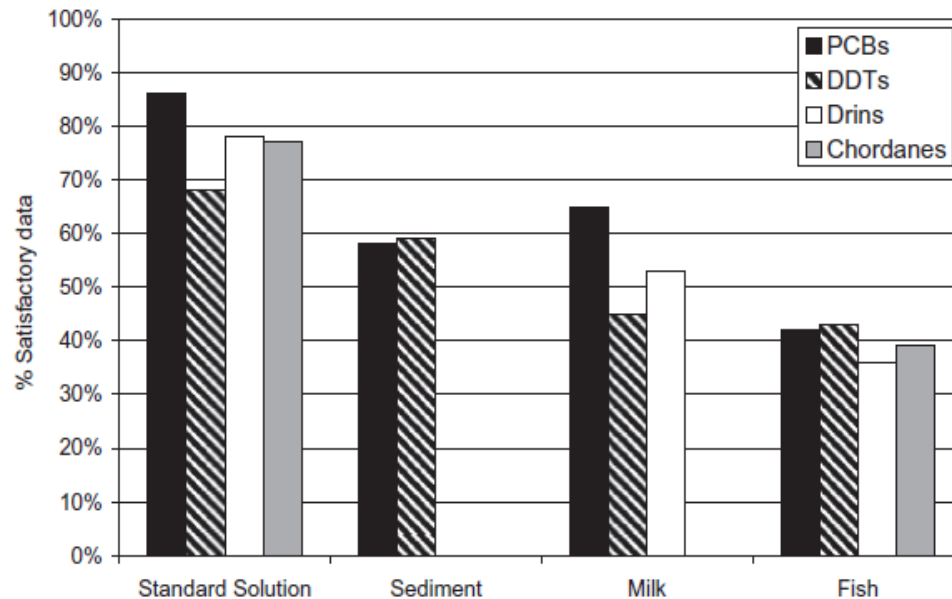
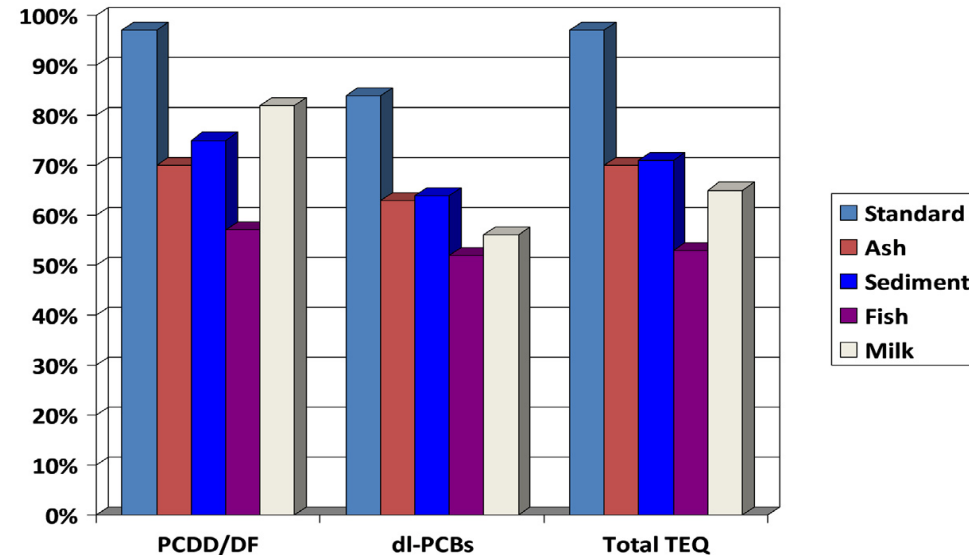
Évaluations interlaboratoires globales sur les POPs

- Coordination:
 - UNEP/DTIE, branche Produits chimiques, Heidi Fiedler
- Organismes:
 - Université d'Örebro, Centre de recherche Homme-Technologie-Environnement (MTM), Bert vanBavel, Helena Nilsson
 - VU Université d'Amsterdam, Institut pour les études environnementales (IVM), Jacob de Boer, Ike van der Veen

1^{ère} Évaluation interlaboratoire globale

Performance des laboratoires

L'objectif général est d'atteindre une variation maximale de 25% entre les laboratoires qui participent ($|z| < 2$).



Les “z-scores” peuvent être interprétés comme suit:

$|z| < 2$: Performance satisfaisante

$2 < |z| < 3$: Performance questionable

$|z| > 3$: Performance insatisfaisante

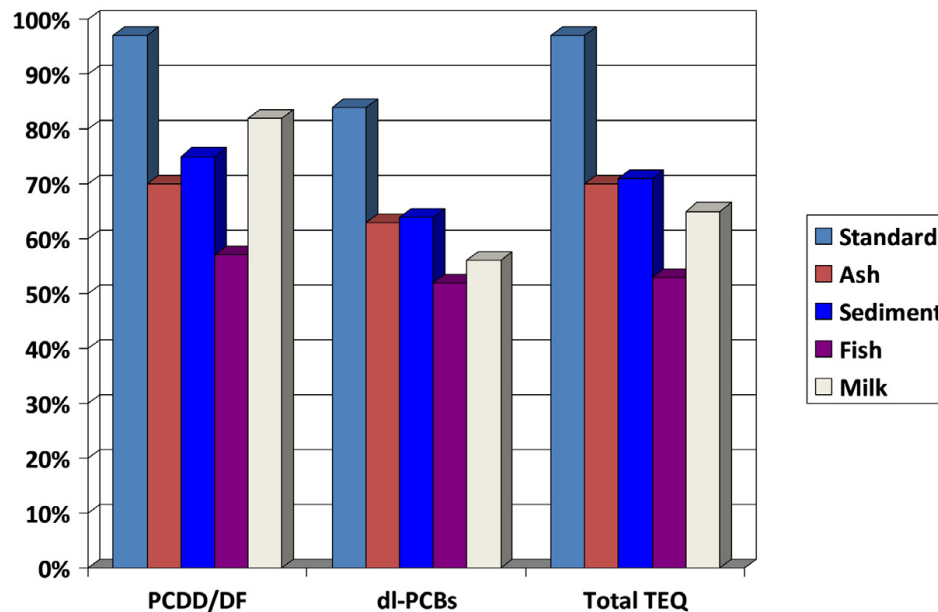
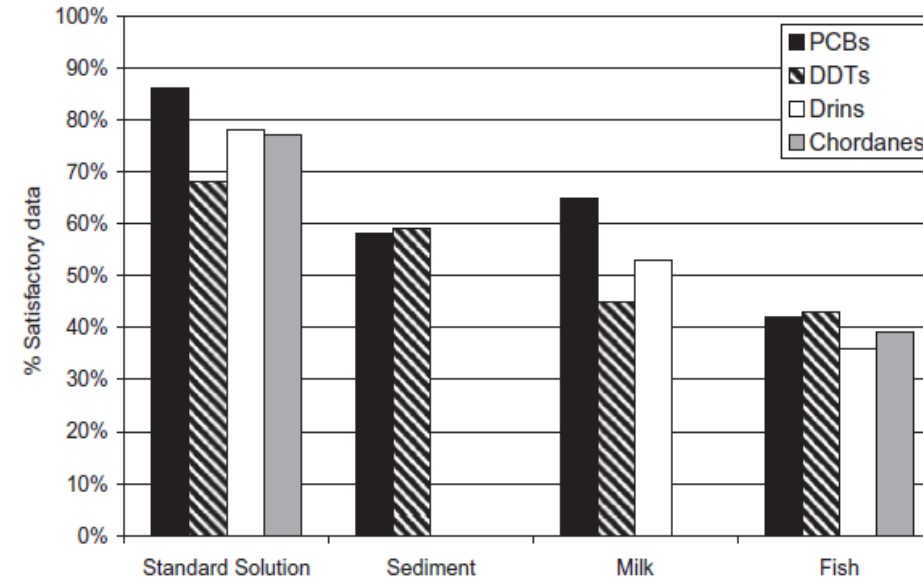
Évaluation interlaboratoire, 1^{er} tour

Première étude interlaboratoire mondiale conduite par l'UNEP sur les polluants organiques persistants (POPs), avec des données sur les polychlorobiphényles et les pesticides organochlorés

Trends Trends in Analytical Chemistry, Vol. 46, 2013

First worldwide UNEP interlaboratory study on persistent organic pollutants (POPs), with data on polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides

S.P.J. Van Leeuwen, B. Van Bavel, J. De Boer



Trends Trends in Analytical Chemistry, Vol. 46, 2013

Results for PCDD/PCDF and dl-PCBs in the First Round of UNEPs Biennial Global Interlaboratory Assessment on Persistent Organic Pollutants

M. Abalos, E. Abad, S.P.J. van Leeuwen, G. Lindström, H. Fiedler, J. de Boer, B. van Bavel

Résultats pour les PCDD/PCDF et pour les dl-PCBs lors du premier tour de l'Évaluation interlaboratoire biennale globale de l'UNEP sur les polluants organiques persistants

Résumé du 1^{er} tour

POPs de type dioxine

- 37 labs ont soumis des données pour les PCDD/PCDF dans des solutions étalons; 29 labs pour les PCB de type dioxine
- 26 labs ont soumis des résultats pour les PCDD/PCDF dans les cendres volantes et les sédiments; 20 et 22 pour les PCB de type dioxine
- 19 et 15 labs ont soumis des résultats pour les PCDD/PCDF dans le poisson et le lait maternel; 15 pour les PCB de type dioxine
- Les résultats pour les POPs de type dioxine ont été étonnamment bons
- Les meilleurs résultats ont été obtenus pour la solution étalon: $RSD(TEQ_{PCDD/PCDF}) = 8\%$
- Les résultats les plus faibles ont été obtenus pour les cendres volantes: $RSD(TEQ_{total}) = 20\%$

POPs basiques

- De bonnes performances avec la solution-test indiquent une calibration instrumentale satisfaisante
- La performance des PCB>OCPs
- Σ PCB: les performances en Afrique et pour GRULAC sont légèrement plus mauvaises qu'ailleurs; pour les OCPs, la situation est moins claire.
- En général, <<50% de «z-scores» satisfaisants pour les échantillons-test naturellement contaminés

Formulaire d'inscription (2^{ème} tour)

Name of Laboratory:						Lab code*:	
Address (for shipment)							
City:		Contact person:	Name:				
Country:		E-mail:					
*: Lab code from 1 st Round							
My laboratory is interested in analyzing the following matrices and POPs and provide the analytical results according to the reporting scheme and timetable (analysis within eight weeks after receipt):							
Test material	Persistent Organic Pollutants						
Standard solution	OCP <input type="checkbox"/>	PCB ₆ <input type="checkbox"/>	PCDD/PCDF <input type="checkbox"/>	dl-PCB <input type="checkbox"/>	PBDE <input type="checkbox"/>	PFOS <input type="checkbox"/>	
Sediment	OCP <input type="checkbox"/>	PCB ₆ <input type="checkbox"/>	PCDD/PCDF <input type="checkbox"/>	dl-PCB <input type="checkbox"/>	PBDE <input type="checkbox"/>	PFOS <input type="checkbox"/>	
Fish	OCP <input type="checkbox"/>	PCB ₆ <input type="checkbox"/>	PCDD/PCDF <input type="checkbox"/>	dl-PCB <input type="checkbox"/>	PBDE <input type="checkbox"/>	PFOS <input type="checkbox"/>	
Human milk	OCP <input type="checkbox"/>	PCB ₆ <input type="checkbox"/>	PCDD/PCDF <input type="checkbox"/>	dl-PCB <input type="checkbox"/>	PBDE <input type="checkbox"/>	PFOS <input type="checkbox"/>	
Human blood						PFOS <input type="checkbox"/>	
Air extract	OCP <input type="checkbox"/>	PCB ₆ <input type="checkbox"/>	PCDD/PCDF <input type="checkbox"/>	dl-PCB <input type="checkbox"/>	PBDE <input type="checkbox"/>	PFOS <input type="checkbox"/>	
Water						PFOS <input type="checkbox"/>	
Transformer oil		PCB ₆ <input type="checkbox"/>					

Échantillons-test pour le 2^{ème} tour (2012-2013)

Solutions étalons:

1. OCPs: aldrine, dieldrine, endrine, chlordanes, heptachlores, DDTs, hexachlorobenzène, mirex, HCHs, endosulfans, chlordécone, pentachlorobenzène (intervalle de concentration 1 µg/kg-1,000 µg/kg)
2. PCB: PCB indicateur six (intervalle de concentration 1 µg/kg-10 µg/kg)
3. PCDD/PCDF: 2,3,7,8-congénères substitués (intervalle de concentration 35 µg/kg-180 µg/kg)
4. PCB de type dioxine: 12 PCB de type dioxine (intervalle de concentration 170 µg/kg-300 µg/kg)
5. PBDE/PBB: PBDE et PBB-153 (intervalle de concentration 70 µg/kg -570 µg/kg)
6. PFOS: substances polyfluoroalkyles (PFCAs, PFSA, FOSA) incluant PFOS et FOSA (intervalle de concentration 125 µg/kg -320 µg/kg)
7. PFAS: Mélange de substances perfluoroalkyles (Me-FOSA, Et- ME-FOSE, Et-FOSE; (intervalle de concentration 630 µg/kg -1,260 µg/kg)

Échantillons-test pour le 2^{ème} tour (2012-2013)

Échantillons-test naturellement contaminés

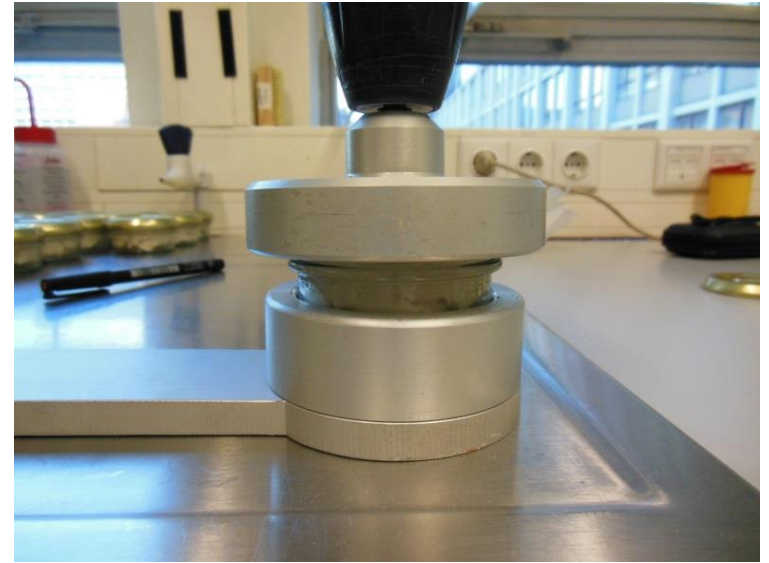
1. Sédiment: sédiment marin des Pays-Bas
2. Poisson: sandre des Pays-Bas
3. Lait maternel: Lait maternel homogénéisé de la banque de lait maternel suédoise de la région d'Örebro.
4. Sérum de sang humain: sérum de sang humain recueilli auprès d'une population exposée professionnellement (techniciens professionnels travaillant avec les farts à skis) et de la population générale
5. Extrait d'air: extrait au toluène d'une mousse en polyuréthane (PUF), échantillon situé proche d'un incinérateur de déchets dangereux (HWI) et fortifié avec des OCPs, des PBDE et des PFAS.
6. Eau: Eau de surface prélevée dans le port d'Amsterdam (het. IJ), aux Pays-Bas
7. Huile de transformateur: Dilution d'une huile Aroclor 1254.

Préparation de l'échantillon-test d'eau



Préparation de l'échantillon-test de poisson

Échantillon-test de lait maternel



Flacons de test finaux



2^{ème} Évaluation interlaboratoire globale

Distribution des échantillons par matrice et par POP à analyser (2012-2013)

Groupe	Solutions étalons	Sédiment	Poisson	Lait maternel	Air	Eau	Sérum humain	Huile de transformateur	Totals
OCP	50	27	36	21	23	-	-	-	157
PCB	47	38	43	28	25	-	-	19	200
POPs de type dioxine	48	34	41	29	37	-	-	-	189
PBDE	42	30	34	19	21	-	-	-	146
PFAS	22	18	19	8	8	30	8	-	113
Totals	209	147	173	105	114	30	8	19	805

Nombre de laboratoires analysant les OCPs par région

Région	Total	Solution étalon	Sédiment	Poisson	Lait maternel	Extrait d'air
ASIE	25	24	17	16	10	11
WEOG	16	16	13	14	9	8
GRULAC	9	9	7	7	5	4
AFRIQUE	4	4	2	4	2	2
CEE	2	2	2	2	1	2
Total	56	55	41	43	27	27

CEE = Europe centrale et de l'est; WEOG = Europe de l'ouest et autres groupes

Nombre de laboratoires analysant les PCB par région

Région	Total	Solution étalon	Sédiment	Poisson	Lait maternel	Extrait d'air	Huile de transformateur
ASIE	28	22	18	20	14	15	10
WEOG	21	20	15	17	12	14	7
GRULAC	9	9	8	6	5	3	2
AFRIQUE	4	3	2	4	2	2	1
CEE	3	2	2	2	1	3	2
Total	65	56	45	49	34	37	22

Nombre de laboratoires analysant les PCDD/PCDF par région

Région	Total	Solution étalon	Sédiment	Poisson	Lait maternel	Extrait d'air
ASIE	31	27	21	22	18	22
WEOG	18	16	12	13	10	13
GRULAC	2	2	0	2	0	1
AFRIQUE	0	0	0	0	0	0
CEE	3	3	3	3	1	3
Total	54	48	36	40	29	39

Nombre de laboratoires analysant les POPs de type dioxine par région

Région	Total	Solution étalon	Sédiment	Poisson	Lait maternel	Extrait d'air
ASIE	28	25	20	25	20	18
WEOG	21	18	14	15	11	13
GRULAC	2	2	0	2	0	1
AFRIQUE	0	0	0	0	0	0
CEE	3	3	3	3	1	3
Total	54	48	37	45	32	35

Nombre de laboratoires analysant les PBDE par région

Région	Total	Solution étalon	Sédiment	Poisson	Lait maternel	Extrait d'air
ASIE	22	23	15	22	13	10
WEOG	18	16	13	14	10	10
GRULAC	1	1	1	1	1	1
AFRIQUE	1	1	1	1	1	0
CEE	2	2	1	1	1	1
Total	44	43	31	39	26	22

Nombre de laboratoires analysant les PFAS par région

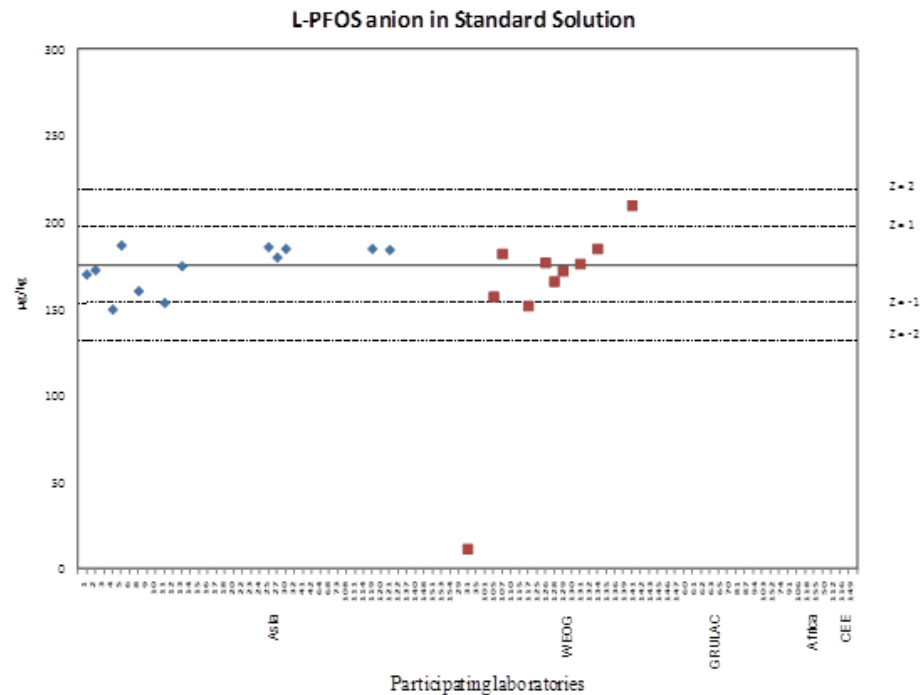
Région	Total	Solution étalon	Sédiment	Poisson	Lait maternel	Sérum humain	Extrait d'air	Eau
ASIE	16	15	13	12	6	7	7	13
WEOG	15	11	9	10	6	6	6	12
GRULAC	0	0	0	0	0	0	0	0
AFRIQUE	0	0	0	0	0	0	0	0
CEE	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	31	26	22	22	12	13	13	25

Performance *par*
groupe de POPs et
échantillon-test

Évaluation conformément à la norme ISO 17043

Les “z-scores” peuvent être interprétés de la manière suivante:

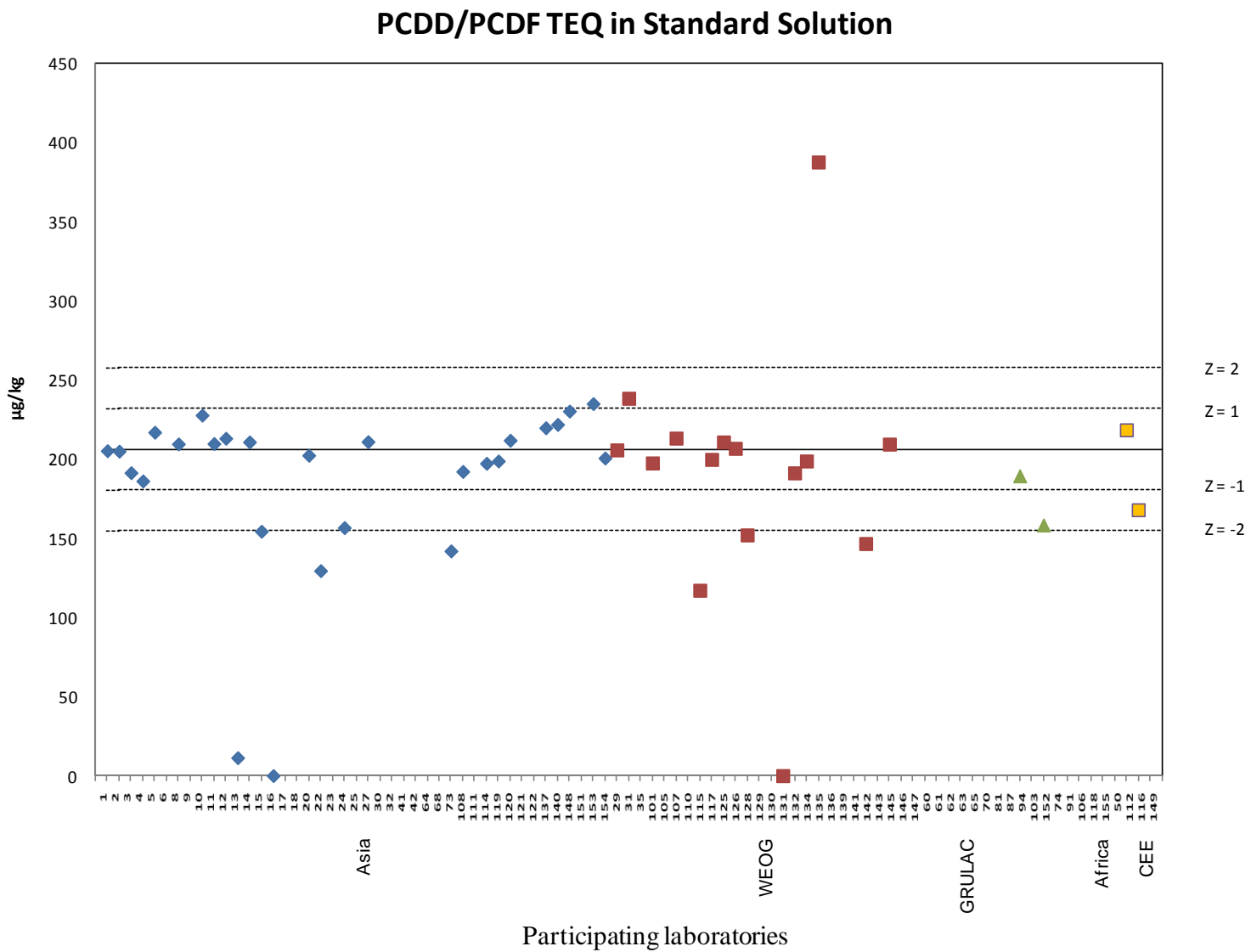
- $|z| < 2$ Performance satisfaisante
- $2 < |z| < 3$ Performance questionnable
- $|z| > 3$ Performance insatisfaisante



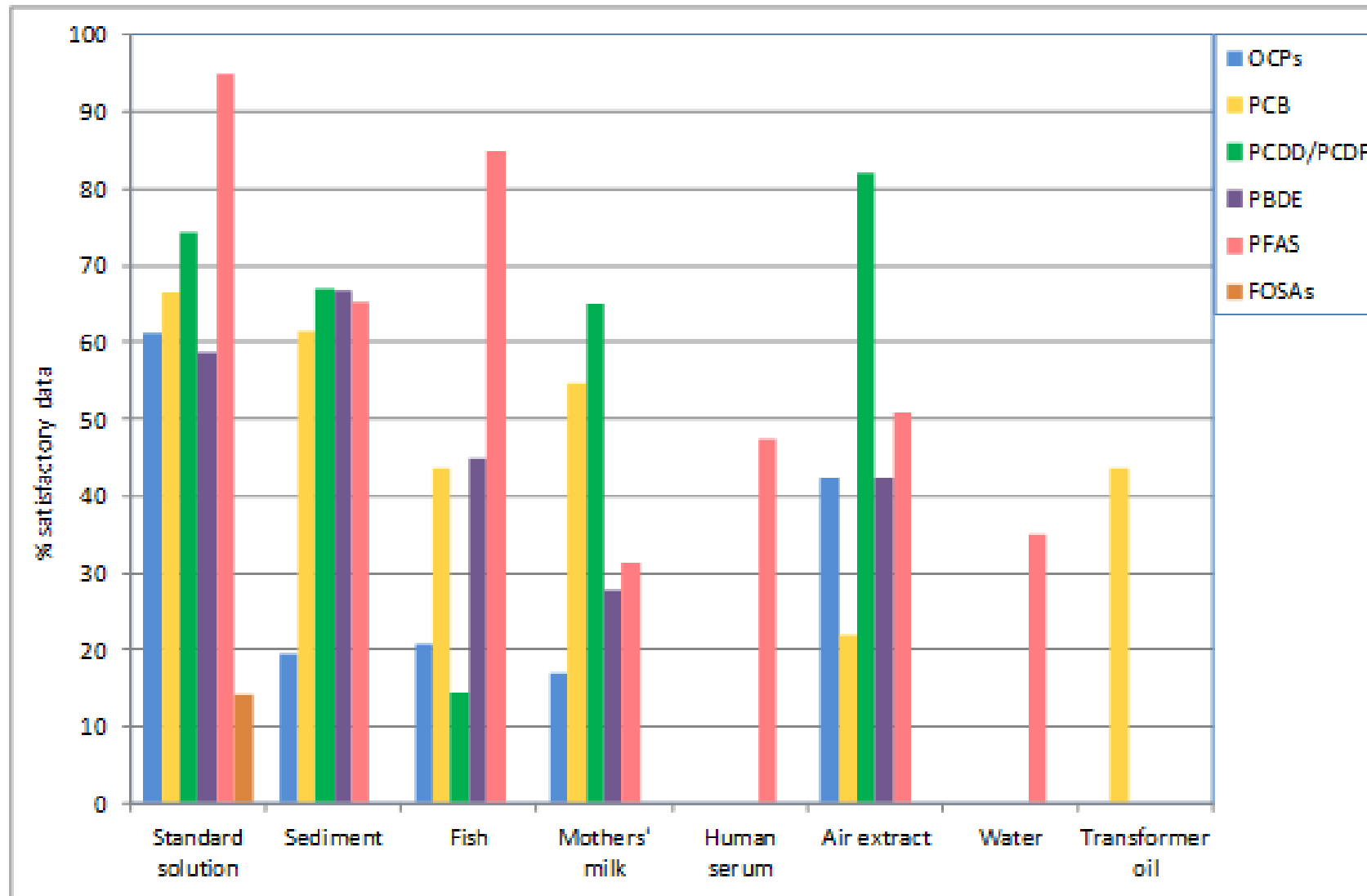
Résultats des concentrations par substance analysée et présentés par matrice
⇒ «z-scores» disponibles pour tous les laboratoires

z = 12.5%

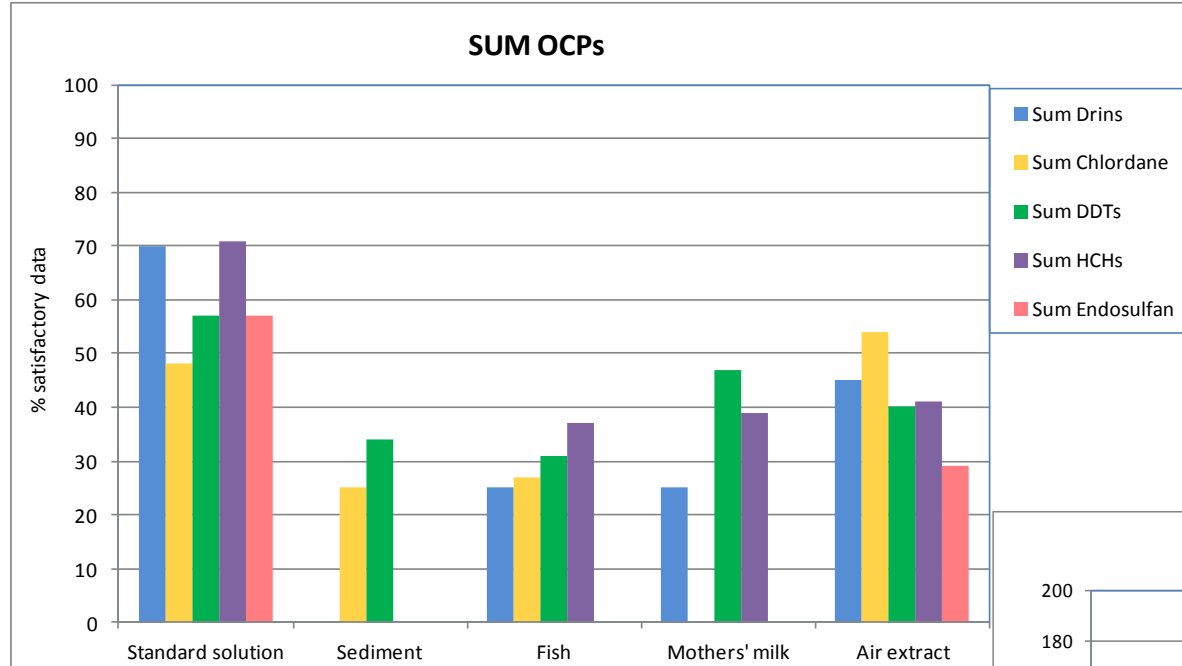
Les PCDD/PCDF dans la solution étalon



Laboratoires avec une performance satisfaisante

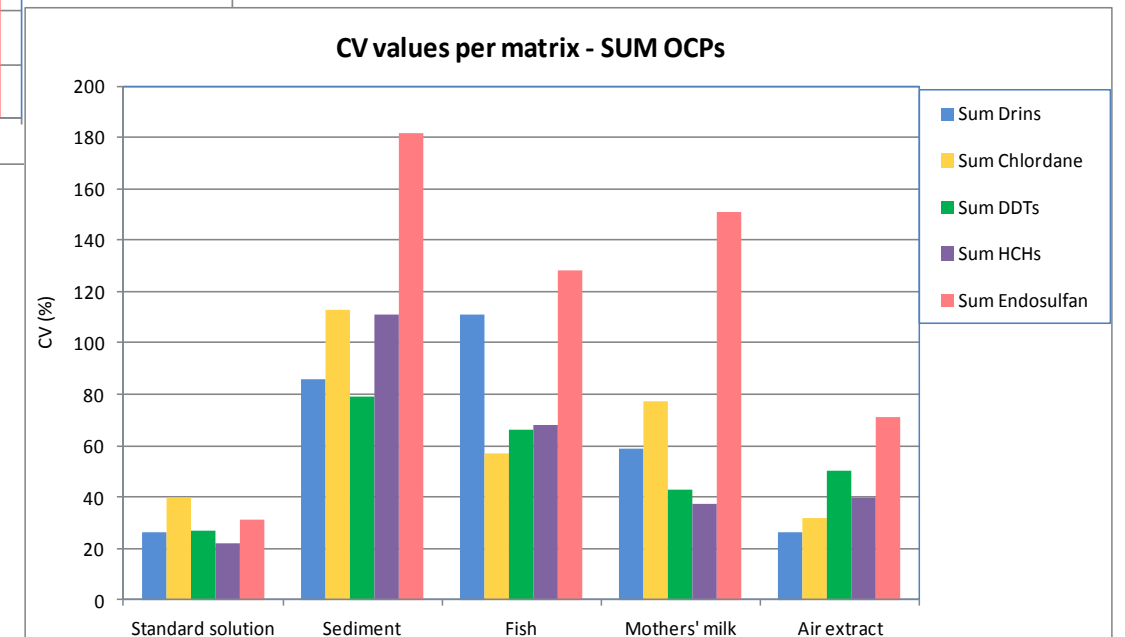


Laboratoires avec une performance satisfaisante



2^{ème} tour

Les échantillons réels sont toujours un problème pour la majorité des laboratoires; Nouveaux POPs = les endosulfans = le pire

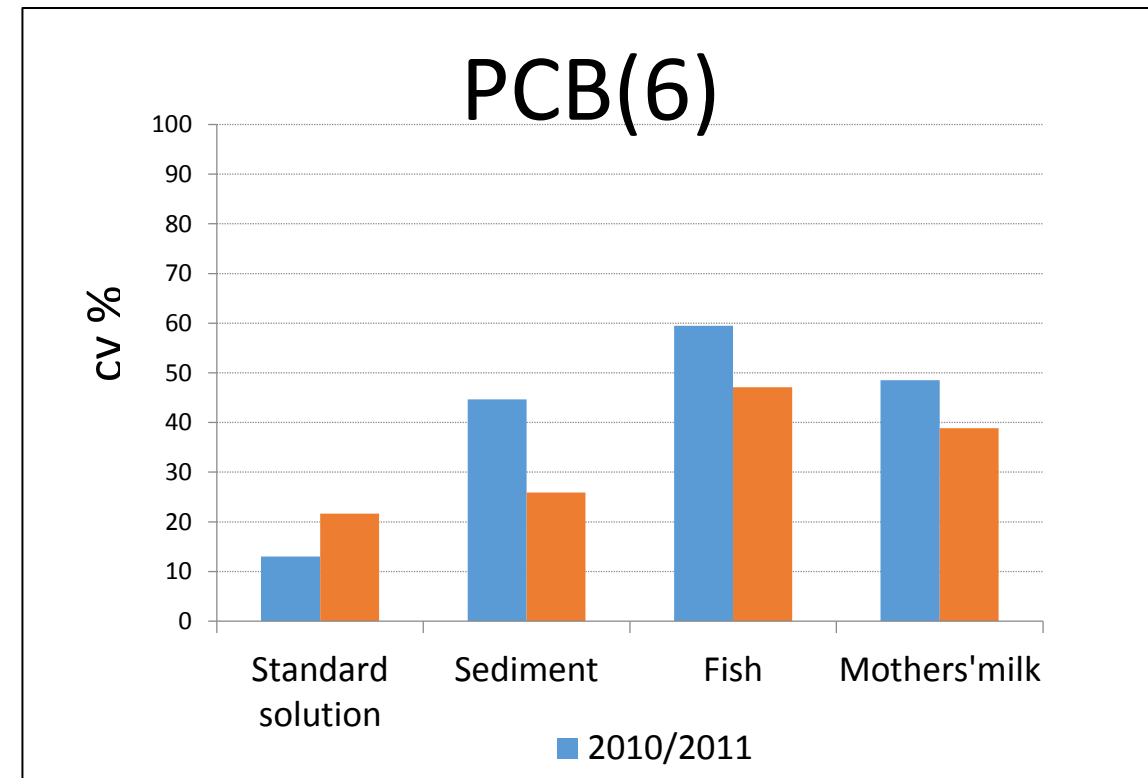
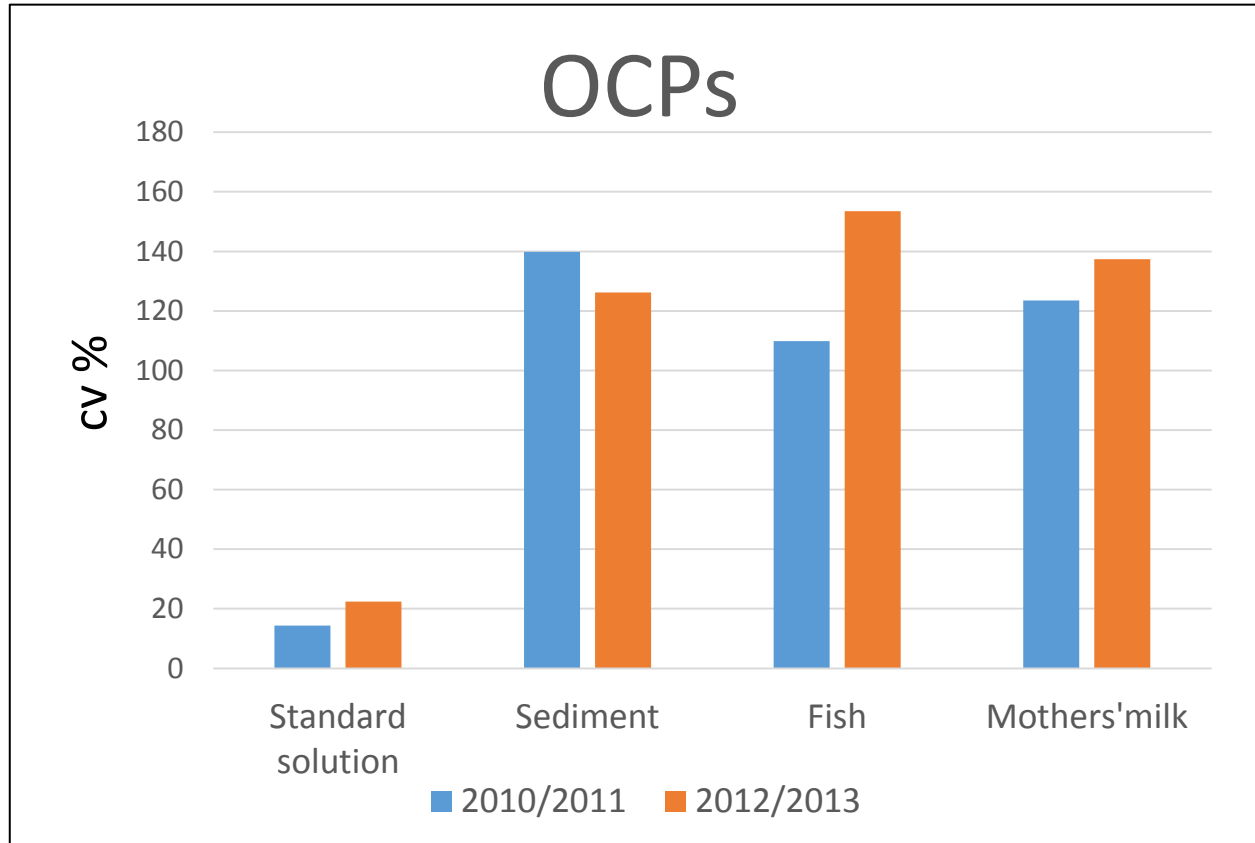


Les OCPs dans l'extrait d'air

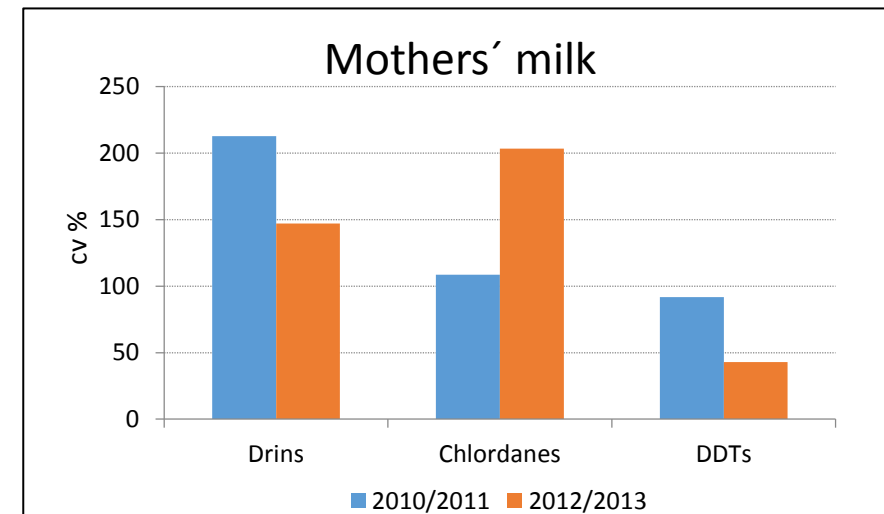
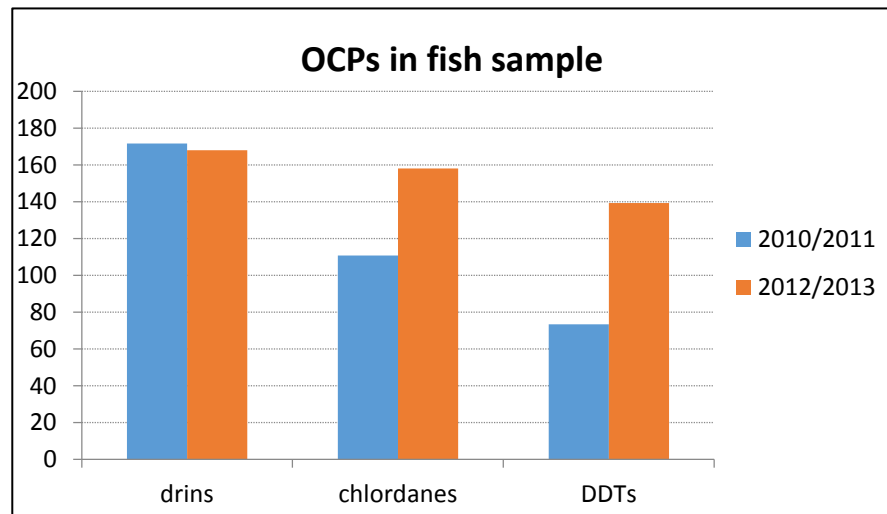
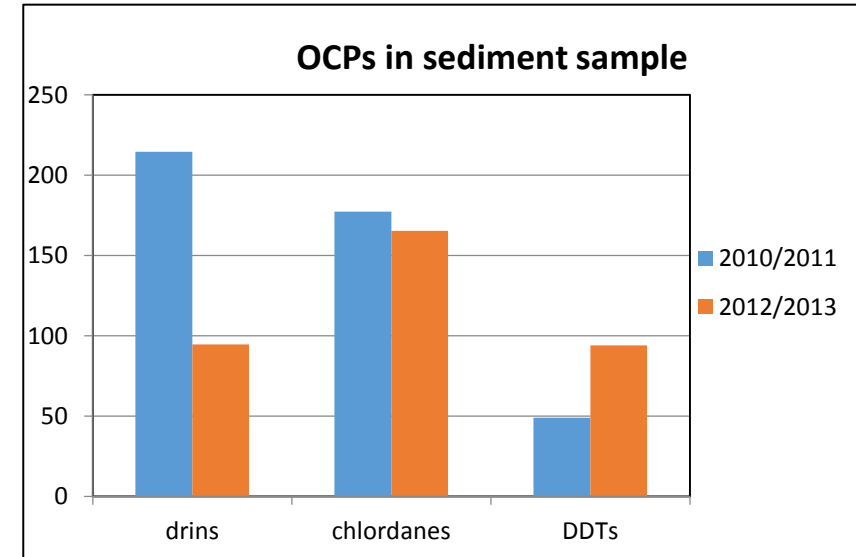
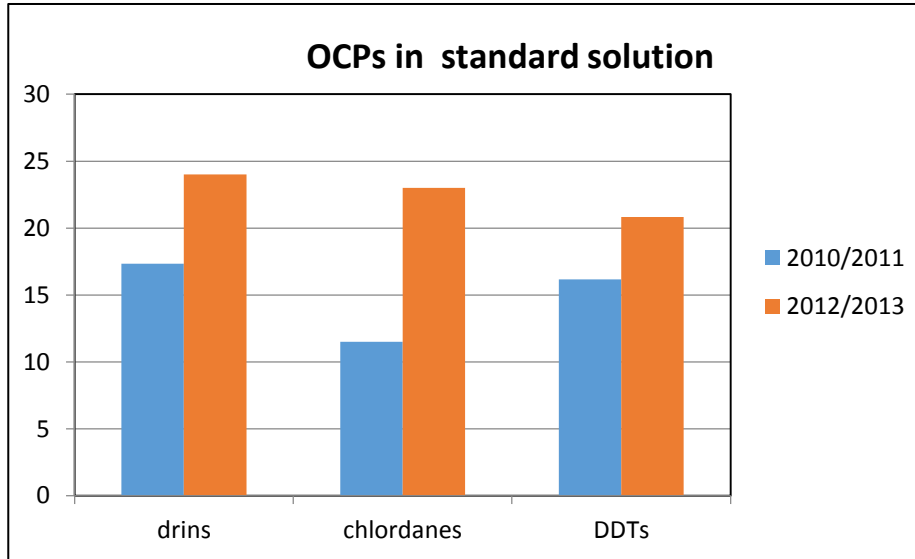
Substance à analyser	n	CV entre lab(%)	Taux d'inclusion (%)
Somme Drins	16	26	62
Somme Chlordanes	22	32	66
Somme DDTs	22	50	73
Somme HCHs	18	40	65
Somme Endosulfans	12	71	65

Substance à analyser	% des	% des z-scores	% des z-scores	% des z-scores	% des z-scores
	Données reçues	$ z < 2$	$3 > z > 2$	$6 > z > 3$	$ z > 6$
		Satisfaisant	Questionnable	Insatisfaisant	Extrême
Somme Drins	19	45	5	15	15
Somme Chlordanes	23	54	4	13	21
Somme DDTs	24	40	8	20	20
Somme HCHs	21	41	9	14	18
Somme Endosulfans	13	29	0	21	36

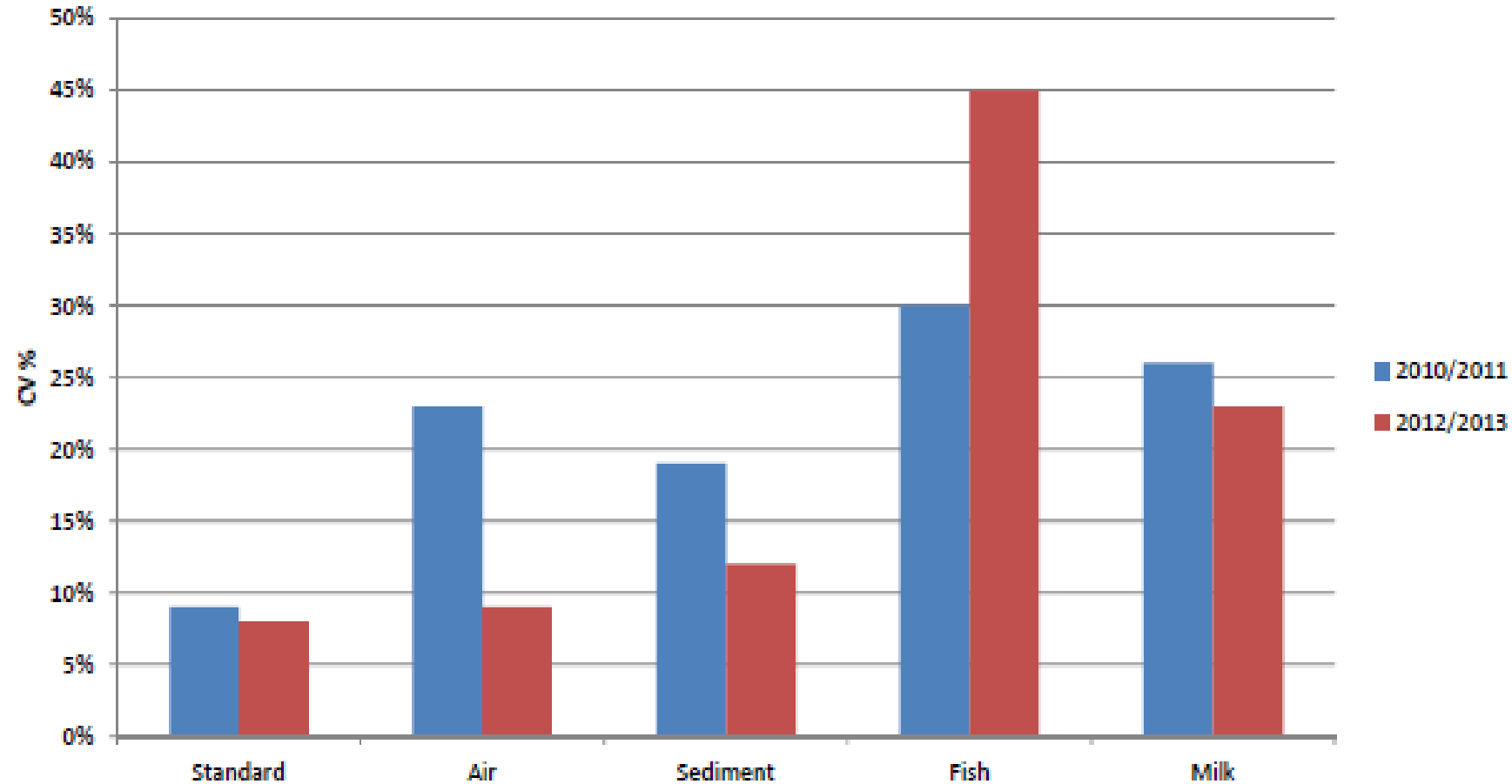
Comparaison entre le 1^{er} et le 2^{ème} tour



Comparaison entre le 1^{er} et le 2^{ème} tour



Comparaison entre le 1^{er} et le 2^{ème} tour: analyse des PCDD/PCDF



Performance régionale
par groupe de POPs et
échantillon-test

2^{ème} Évaluation interlaboratoire des POPs

Région	# Labs	Résultats S	% S	Résultats Q	Résultats U
Afrique	5	11	0.3 %	13	67
Asie-Pacifique	42	3,691	52 %	474	878
Europe centrale et de l'est	4	296	4.2 %	57	89
Amérique latine et Caraïbes	10	287	4.1 %	60	164
Europe de l'ouest et autres	27	2,752	39 %	420	535
Total	89	7,035		1,024	1,801

Approx. 10,000 z-scores générés

$ z < 2$	Performance satisfaisante	S
$2 < z < 3$	Performance questionnable	Q
$ z > 3$	Performance insatisfaisante	U

Performance des laboratoires africains

Lab	Total soumis	Satisfaisant	Questionnable	Insatisfaisant	Cellules vides
L074	68	1	-	67	79
L091	34	5	7	22	62
L106	4	1	-	3	46
L118	28	-	-	28	22
L155	25	4	6	15	1

Les laboratoires africains (GHA, MUS, NGA, UGA, ZAF) ont soumis des résultats pour les OCPs (4 labs), le PCB indicateur (4 labs) et 1 lab pour les PBDE

Conclusions de la 2^{ème} évaluation interlaboratoire

- Le degré de participation (105 laboratoires de 48 pays) démontre un fort intérêt de la part des laboratoires à participer à cette évaluation;
- De nouveaux POPs ont été ajoutés au schéma utilisé pour les groupes des douze POPs initiaux, ainsi que des nouvelles matrices;
- Un fort intérêt pour le renforcement des capacités a donné lieu à une abondance d'informations sur l'analyse des POPs et un immense ensemble de données, sur la base desquelles les laboratoires peuvent évaluer leur performance;
- L'amélioration des performances avec les POPs initiaux n'est pas satisfaisante pour les critères de l'UNEP;
- Les résultats pour les nouveaux POPs – PBDE, PFAS – sont prometteurs bien que la participation ait été limitée;
- Les capacités pour l'analyse des nouveaux POPs sont localisées dans les régions de l'Asie et WEOG;
- LC/MS/MS est nécessaire pour l'analyse du groupe des composés PFAS;
- Aucun des 105 laboratoires participant n'a été capable de mener à bien toutes les analyses qui étaient offertes dans cette évaluation.

Remerciements

L'UNEP remercie:

- Tous les laboratoires qui ont participé à cette évaluation interlaboratoire;
- Les laboratoires Wellington (Guelph, ON, Canada) et les laboratoires Cambridge Isotope (Andover, MA, U.S.A.) pour la préparation des solutions-test;
- Dr. Wim Cofino pour la réalisation des analyses statistiques;
- Le Secrétariat des Conventions de Bâle, Rotterdam et Stockholm pour une coopération réussie;
- Le centre MTM de l'Université d'Örebro (Suède) et l'IVM de l'Université VU d'Amsterdam (Les Pays-Bas) pour la coordination de l'évaluation;
- Le CVUA, laboratoire de référence pour EURL et UNEP/WHO, Freiburg (Allemagne) pour l'organisation des ateliers et de la formation;
- Jost Dittkrist and Xinyang Li, consultant et stagiaire à la Branche Produits chimiques pour leur support lors de l'organisation des ateliers de Freiburg.

Ce projet était financé par:

L'Union Européenne au travers du projet ENRTP:
«Deuxième étude interlaboratoire mondiale de l'UNEP
pour les polluants organiques persistants» et

Le Fond mondial pour l'environnement au travers du
projet «Établissement d'outils et de méthodes pour
inclure les neuf nouveaux POPs dans la Plan mondial de
surveillance»

